

Comportamiento del acero dúplex 2205 con tratamiento de nitruración por plasma en ambiente ácido y sometido a erosión

Por M. Victoria Biezma Moraleda, Alberto Rey Ruiz e Ignacio Cobo Ocejó.
Universidad de Cantabria

RESUMEN

La placa con orificio de los contadores de gas experimenta daños por abrasión, por lo que son frecuentes trabajos para su reparación y/o sustitución. En el presente trabajo se seleccionó un acero inoxidable dúplex 2205, de estructura ferrito-austenítica para el diseño de dicha placa, empleada en el sector petroquímico. La selección de dicho acero se ha basado en sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Además, se sometió a un tratamiento de endurecimiento superficial de nitruración por plasma para aumentar las propiedades tribológicas. Para conocer el comportamiento del material en condiciones inherentes a las que tendrá en servicio, pH muy bajos, se han sometido las placas de acero inoxidable dúplex a una atmósfera saturada en H_2S , empleando la Normativa NACE TM0284-2011 y, a continuación, a la acción abrasiva de silicato de aluminio, para conocer cómo afecta la erosión a las capas superficiales de nitruros de cromo que se han podido corroer previamente.

La conclusión extraída del trabajo fue que el comportamiento del acero dúplex 2205, con tratamiento de nitruración por plasma, no sería adecuado para trabajar en atmósferas muy ácidas, considerando como variables de estudio la pérdida de masa experimentada, rugosidad y espesor de la capa endurecida.

1. INTRODUCCIÓN

Siempre que se trabaja con un fluido, existe la necesidad de realizar un conteo preciso de la canti-

dad transportada, para lo cual se utilizan medidores de flujo, esto es, dispositivos que incluyen una placa provista con un orificio de menor sección que la tubería de circulación del fluido, quedando dicho orificio concéntrico con la sección de la tubería. Determinando el incremento de la velocidad y midiendo el diferencial de la presión, se puede calcular el flujo volumétrico de fluido en función de la sección de la tubería. En la disposición funcional del aparato medidor de flujo, el orificio de la placa con orificio experimenta un desgaste debido al rozamiento del fluido transportado, de manera que son frecuentes los trabajos de reparación o, incluso, sustitución de la misma con el objeto de seguir obteniendo una medida sin errores.

En el caso particular del ámbito petroquímico, las sustancias transportadas y almacenadas presentan una elevada agresividad debido a su composición química, que en el caso del gas natural ácido, "sour gas", serán unas condiciones fuertemente dependientes de la fuente de origen, pero básicamente formadas por diversos hidrocarburos gaseosos, con el predominio del metano y en menores proporciones etano, propano, butano, pentano y pequeñas proporciones de gases inertes como dióxido de carbono y nitrógeno. Debe de prestarse también atención a las atmósferas de trabajo, habitualmente muy ácidas, pH muy bajos en algunos casos próximos a 3, y los contenidos elevados en sustancias reductoras, como es el ácido sulfídrico, H_2S , el monóxido de carbono, CO y, eventualmente, alguna oxidante como el dióxido de carbono, CO_2 y el vapor de agua, H_2O . Además, son atmósfe-

ras proclives a que se desarrolle una notable actividad microbiológica, con bacterias reductoras de sulfatos, BRS, lo que puede generar H atómico [1-3]. El H atómico fragiliza a numerosos sistemas metálicos por variados mecanismos [4-5]. En cuanto a las variables físicas se debe considerar los fluctuantes valores de presión a los que circula el fluido y la viscosidad del mismo, por su influencia en las tensiones remanentes presentes en el material, y que pueden acarrear una disminución importante en el valor de la resistencia inicial del material.

Así, los fluidos del sector petroquímico, además de producir en las placas con orificio desgaste por abrasión, también provocan corrosión, dada la naturaleza ácida de los mismos. Por ese motivo, se plantean alternativas de aplicación de tratamientos de endurecimiento superficial para mejorar las propiedades tribológicas y la resistencia a la corrosión, siendo uno de los más eficaces en componentes que trabajan en medio ácido la nitruración por plasma [1-2, 6-7]. Estos tratamientos afianzan las capas de nitruros de cromo superficiales, en el caso de formarse y enriquecen en nitrógeno a la fase austenítica de los aceros [8]. Estos tratamientos suponen una notable ventaja respecto a los convencionales de nitruración o carbonitruración [9] ya que, además de ser compatibles con el medio ambiente, es decir, se pueden considerar tratamientos sostenibles, necesarios en la estrategia de actividad industrial actual, permiten reforzar la capa de endurecimiento superficial de los aceros de forma mucho más eficaz y a temperaturas menores. Las capas, de Fe_2N_3 y Fe_4N , presentan mínima distorsión, lo que afianza el comportamiento mecánico de los elementos sometidos a desgaste superficial, uno de los grandes problemas de estos componentes [3]. En el presente trabajo se sometió a unas placas de acero inoxidable dúplex 2205, UNS S32205, DIN 1.4462 de estructura ferrito-austenita, a un tratamiento termoquímico de endurecimiento superficial de nitruración por plasma, para conocer el comportamiento frente a la corrosión-erosión en atmósferas inherentes a las que puede experimentar en servicio, considerando su diseño tan particular, y puesto que una merma de sección puede provocar errores de gran relevancia en la medida del flujo del fluido que se está transportando.

2. METODOLOGÍA

2.1. Material

El acero empleado para este estudio fue un acero dúplex 2205, cuya composición química se recoge

en la Tabla 11, justificando la elección debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión localizada. Las probetas de los ensayos, obtenidas por mecanizado a partir de chapas del material, reprodujeron a escala y de forma precisa los puntos críticos de las placas con orificio, éstos son, la zona próxima al orificio interior, tanto en la cara de la arista viva, Figura 13 a), como el la cara del chaflán, Figura 13 b), y la zona media en la que el flujo turbulento del fluido va a tener mucha influencia. Las dimensiones de las probetas fueron de 100 mm de diámetro exterior, espesor de 8 mm y un diámetro de orificio interior de 7 mm.

A la hora de obtener los valores de dureza de las probetas mecanizadas, se tuvieron en cuenta las dos zonas de influencia, y se definieron dos zonas de medida: una zona interior, con un diámetro de 20 mm, y una zona exterior, con 40 mm de diámetro. Dentro de cada diámetro se seleccionaron cuatro puntos de medición, tomados dos a dos diametralmente opuestos. De esta manera, en cada probeta se registraron ocho valores de dureza Vicker. Para ello se utilizó el equipo VICKERS HARDNESS TESTER FV-700 de la marca Future Tech, aplicando una carga de 5 Kgf durante un tiempo de 10s en cada punto de medición. Para registrar los valores de rugosidad se utilizó un rugosímetro de la marca ZOLLER modelo Smile 400.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
0,08	0,75	2	0,045	0,03	17,50	8	2	bal

Tabla 11. Composición química de acero dúplex 2205.

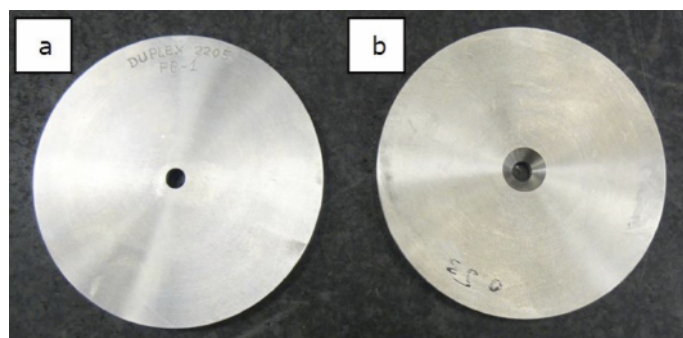


Figura 13. Vista de las dos caras de una probeta mecanizada de acero DÚPLEX 2205 empleadas en los ensayos a) Cara de arista viva b) cara de chaflán.

2.2. Tratamiento de endurecimiento superficial

Las condiciones de servicio en las que trabajarán los componentes del medidor de flujo y, en espe-

cial, la placa con orificio, que deberá soportar temperaturas comprendidas entre $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$, presiones de trabajo entre 50 y 100 bares, pudiendo alcanzar hasta 680 bares, y todo ello envuelta permanentemente en un ambiente ácido “sour gas”, propician unas condiciones idóneas para acelerar cualquier proceso de deterioro, tanto externo como interno en el material [1]. El hidrógeno, H, provoca la rotura parcial de la capa protectora de óxido de cromo de los aceros inoxidable, adentrándose en el material, fragilizándolo con aparición de grietas de carácter intergranular. Para que el hidrógeno no pueda atravesar la barrera natural de los aceros inoxidable, capa pasiva, es necesario interponer una barrera física adicional; este hito se puede conseguir con tratamientos termoquímicos superficiales.

Por ello, se seleccionó el tratamiento de nitruración por plasma debido a que el N forma una capa compacta poco frágil [1]. El tratamiento de nitruración por plasma al que fueron sometidas las probetas del acero dúplex 2205 objeto de estudio, consistió en introducir las probetas en una atmósfera con 50% de Nitrógeno (3,5 litros/minuto) y 50% de Hidrógeno (3,5 litros/minuto), con una presión en la cámara de 300 Pascales a $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un periodo de tiempo de 28 horas. Si realizamos una comparación entre los valores de estos parámetros, y los marcados por la norma AMS2759/8A [10], se aprecia que el tiempo de exposición es muy extenso y las presiones extremadamente altas. El motivo fundamental fue evitar los gradientes de concentración en el interior de la capa externa, para mantener el mismo valor de dureza en toda la profundidad de la pieza.

La capa de óxido de cromo, capa pasiva, que desarrollan los aceros inoxidable de forma natural, son una auténtica barrera física a la entrada de N en el material durante el tratamiento de nitruración por plasma, por lo que se hace necesaria su eliminación previa a la realización del tratamiento [11-13]. Dicho fenómeno se comprobó usando algunas probetas de ensayo a las que no se les eliminó la capa pasiva, obteniéndose tras la nitruración por plasma gran dispersión en valores de los espesores de la capa nitrurada, dentro de una misma probeta. La eliminación de la capa pasiva se realizó mediante tratamiento mecánico de granallado y posterior bombardeo con gas hidrógeno, en el interior del equipo de tratamiento de endurecimiento superficial.

La Figura 14 muestra el flujograma de los ensayos realizados sobre las probetas de acero dúplex 2205.

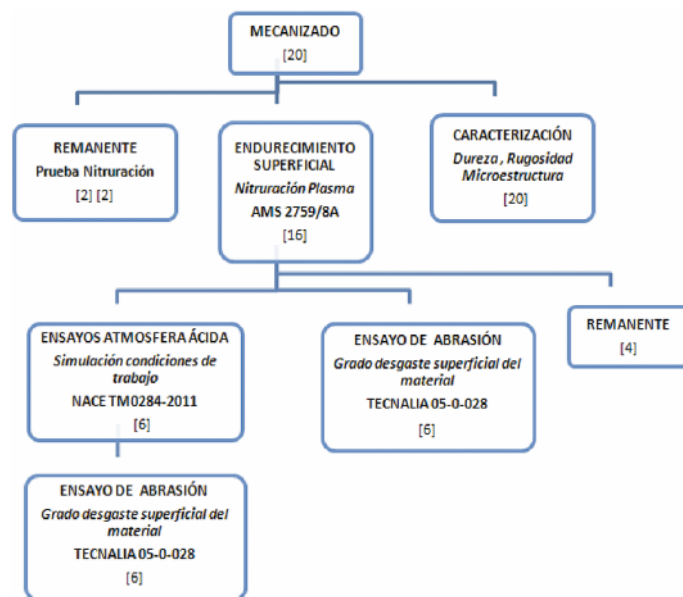


Figura 14. Flujograma de las etapas y ensayos realizados sobre las probetas del acero dúplex 2205.



Figura 15. Vista general del equipo en el que se realizó el tratamiento de endurecimiento superficial mediante nitruración por plasma.

La Figura 15 presenta la vista general del equipo utilizado para el tratamiento de endurecimiento superficial mediante nitruración por plasma.

2.3 Ensayos de corrosión y erosión

Una vez finalizado el tratamiento de nitruración por plasma se distribuyeron los ensayos de la forma indicada en la Figura 14, para realizar los ensayos de corrosión en atmósfera ácida y erosión. Estos últimos se realizaron tanto sobre probetas que previamente habían sido sometidas a ensayos de corrosión, como sobre probetas libres de los efectos de la corrosión.

Para el ensayo de exposición al ambiente corrosivo se tomó como referencia la norma NACE TM0284-2011 [14], manteniendo seis probetas sumergidas en una disolución, identificada en la norma como Disolución A, formada por 5% de NaCl y 0,5% de CH_3COOH en agua destilada y saturada con H_2S a temperatura ambiente y presión atmosférica, durante 96 horas.

Para la realización de los ensayos de erosión se siguió el procedimiento interno TECNALIA 05-0-028 [15], basado en el impacto de un flujo constante de material abrasivo perpendicularmente sobre la superficie de las probetas. Las propiedades de dicho abrasivo se presentan en la Tabla 12. Debido a la configuración de la máquina de ensayo, no fue posible utilizar las probetas en su morfología circular original, por lo que se obtuvieron a partir de ellas unas probetas rectangulares en las que se mantuvieron las dos zonas de estudio, pasándose a definir como “Zona A” a la región que se corresponde con el diámetro exterior, donde se realizaron cinco fases de proyección de material abrasivo de 60 segundos cada una, y la “Zona B”, correspondiente con el diámetro interior, donde se realizó una única proyección de 300 segundos. Tras la finalización de estos ensayos, todas las probetas se limpiaron en un baño de ultrasonidos con una disolución de jabón Tickopour R33 a pH 10, posteriormente fueron aclaradas con agua destilada a 50 °C y secadas con aire comprimido filtrado y seco, finalmente se secaron en estufa a 50 °C durante 24 horas. Para determinar la evolución en la pérdida de peso experimentada por las probetas durante el ensayo de erosión, cada probeta se pesó tres veces en una balanza Mettler Toledo con una resolución de 0,1 mg.

Una vez concluidos sobre las probetas del acero dúplex 2205 los ensayos de corrosión, ensayos de erosión y ensayos combinados de corrosión-erosión, se realizó una caracterización metalográfica de las mismas, mediante ataque con reactivo Marble, 4g CuSO_4 , 20ml HCl, 20 ml H_2O . El objetivo fue determi-

nar el espesor de la capa enriquecida de nitrógeno, así como la presencia de grietas. La caracterización sólo prestó atención a las zonas consideradas como críticas, ya explicadas previamente, del chaflán, la arista viva o “cutting edge” y zona intermedia.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Del conjunto de datos medidos en los ensayos de dureza se obtuvo el valor medio en cada una de las zonas de interés de la probeta, zona interior y zona exterior, sin apreciación de diferencias notables. Los pocos puntos en los que sí existieron, vienen justificadas por haber registrado los valores de dureza en las distintas fases del acero dúplex. La Figura 16 a) muestra los valores de dureza registrados, así como el valor medio de dureza, 270,7 HV, antes de la realización del tratamiento de endurecimiento superficial.

Los valores registrados de rugosidad, Figura 16 b), muestran un valor medio R_a de 0,45, resaltando la gran dispersión de resultados.

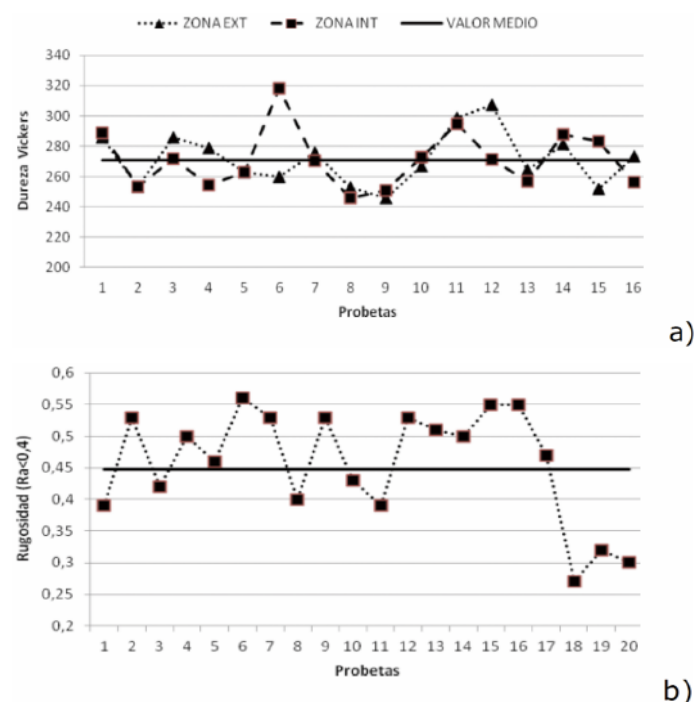


Figura 16. a) Valores de dureza Vickers, b) Valores de rugosidad, en las probetas de acero dúplex 2205 ensayadas.

El tratamiento de nitruración por plasma formó sobre la superficie de las probetas de acero dúplex 2205 una capa rica en nitrógeno de 76 μm de espesor. Dicha capa está compuesta por nitruros de cromo y una fase austenita S o austenita expandida,

Composición (%)	$\text{SiO}_2(45-52)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(24-31)$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(7-11)$, $\text{CaO}(3-8)$, $\text{K}_2\text{O}(2-5)$, $\text{MgO}(2-3)$, $\text{TiO}(0-2)$, $\text{Na}_2\text{O}(0-1)$
Peso específico (g/cm^3)	2.4-2.6
Densidad aparente (g/cm^3)	1.3-1.4
Dureza Mohs	7
Granulometría (micras)	80-160

Tabla 12. Propiedades del material erosivo utilizado en el ensayo de erosión.

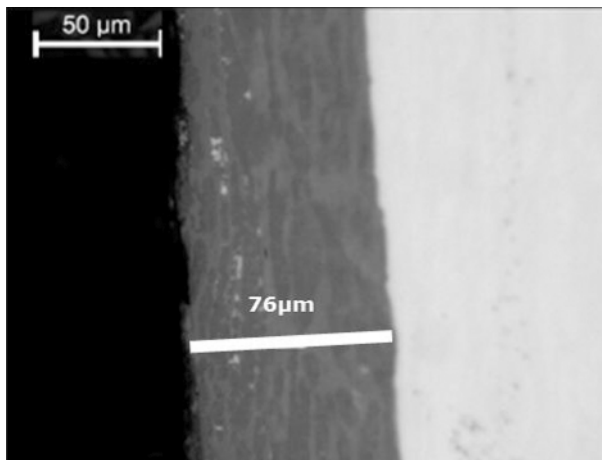


Figura 17. Detalle del espesor de la capa depositada, 76 μ m, tras la nitruración por plasma en una probeta de acero dúplex 2205.

con un valor de dureza de 1.055 HV, un valor casi cuatro veces mayor, al valor medio registrado previo a la realización del tratamiento, esto es, 270.7 HV. De igual manera aparece una capa en la interfase núcleo-capa de nitruros con bajos valores de resistencia a la corrosión. La Figura 17 muestra la micrografía en la que se puede apreciar con claridad el espesor y microestructura de la capa nitrurada y metal base.

Analizando el aspecto de las probetas de acero dúplex 2205 tras el ensayo de corrosión, la conclusión

más notoria que se extrae es que en el caso de las probetas mostradas en la Figura 18 a) y Figura 18 b) aparecieron pequeñas decoloraciones; sin embargo, en otras probetas, en especial en las mostradas en la Figura 18 c) y Figura 18 d), aparecieron a nivel macroscópico los fenómenos asociados a las fragilización por hidrógeno, como son un número elevado de cráteres de un diámetro medio aproximado de 4 mm. A nivel microscópico en la zona de la arista viva aparecieron fisuras y una diferencia de espesor notable entre las capas que forman la misma, como muestra la Figura 18 e). De igual manera en la zona del chaflán también se apreció la fisuración de la capa nitrurada, así como el decrecimiento del espesor de la misma hasta su desaparición, igualmente reflejado en la Figura 18 f).

Tras los ensayos de erosión, y a nivel macroscópico, se apreció en todas las probetas una leve decoloración superficial de la zona erosionada, "Zona A" mostrada en la Figura 19 a), "Zona B" presentada en la Figura 19 b) y "Zona A+B" reflejada en la Figura 19 c), debido al arrastre de los productos de la capa de nitruración. A nivel microscópico, cabe destacar cómo en el vértice de la arista viva, la capa nitrurada presentó gran concentración de grietas, que en el caso concreto mostrado en la Figura 19 d), desencadenó en la pérdida total de la capa nitrurada de la arista. Por otra parte, en la zona del chaflán la capa nitrurada presentó una reseñable falta de uniformidad, tal y cómo se aprecia en la Figura 19 e).

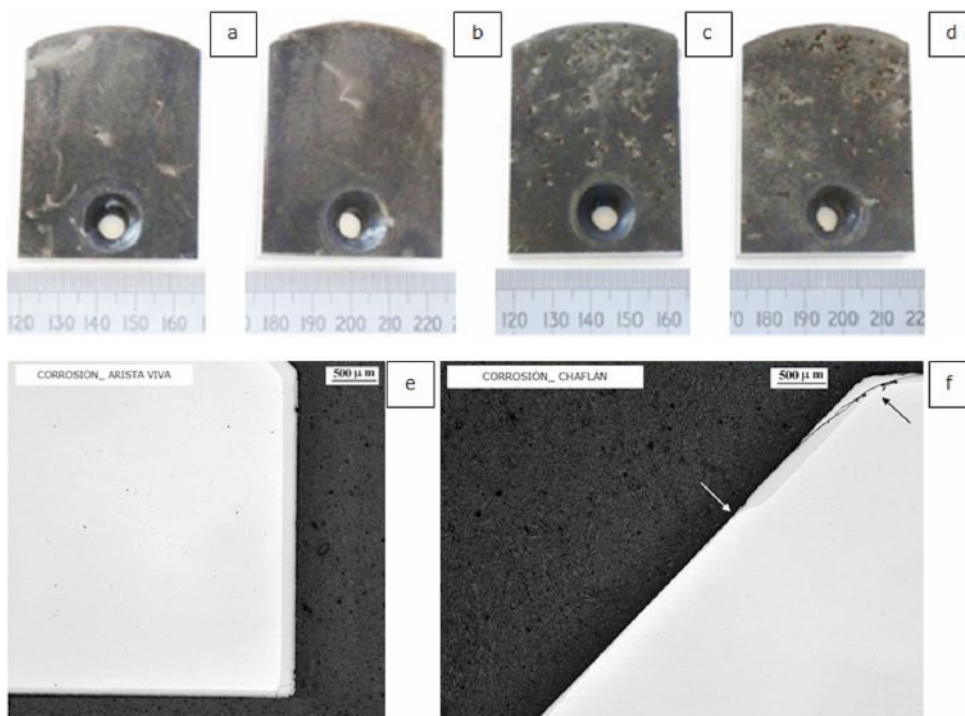


Figura 18. Vistas macroscópicas, a, b, c, d, y microscópicas, e, f, de las probetas de acero dúplex 2205 tras el ensayo de corrosión.

Figura 19. Daños producidos, a nivel macroscópico, a, b y c, y microscópicos, d y e, por el ensayo de erosión en distintas zonas de las probetas de acero dúplex 2205.

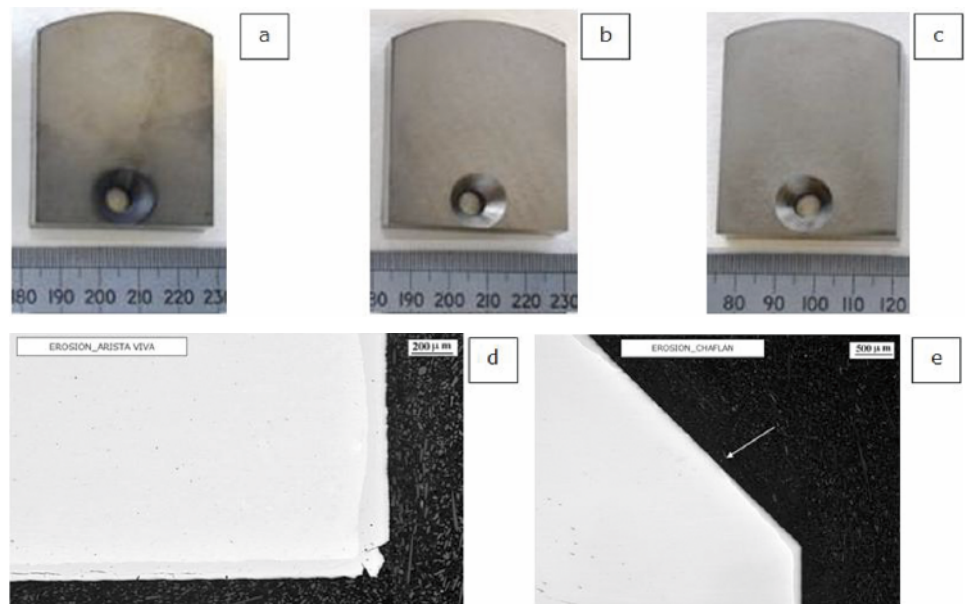
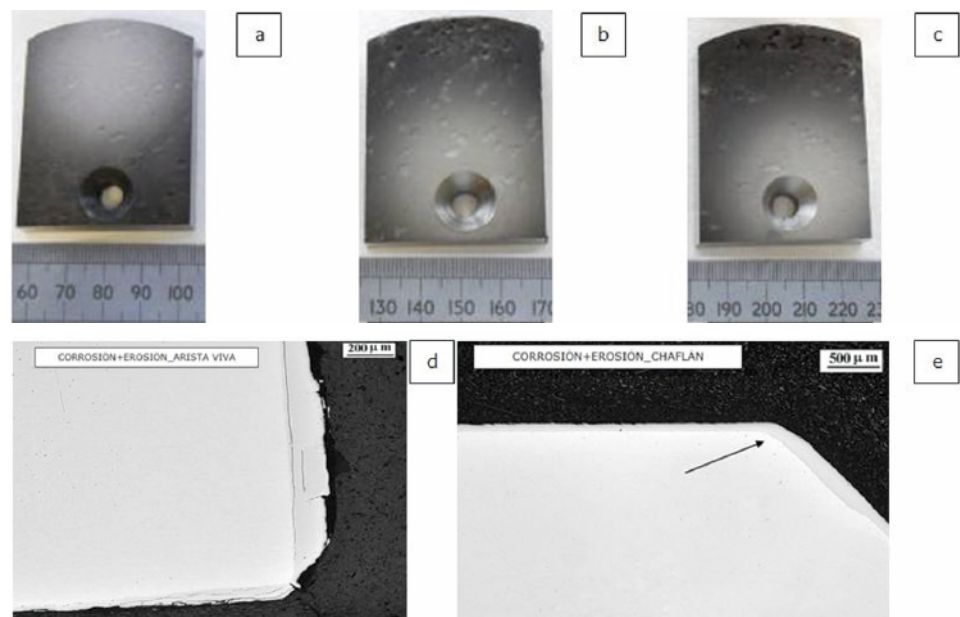


Figura 20. Aspecto que presentan las probetas una vez finalizado el ensayo de erosión después del ensayo de corrosión. a, b y c reflejan daños macroscópicos, d y e muestran daños a nivel microscópico.



Tras los ensayos de erosión realizados después de los ensayos de corrosión, se ha apreciado que el ensayo de erosión no fue capaz de eliminar los efectos debidos al ataque de fragilización por hidrógeno, ya que se siguen apreciando macroscópicamente concentraciones importantes de cráteres de similar tamaño a los apreciados en el ensayo de corrosión, Figura 20 a) Figura 20 b) y Figura 20 c). A nivel microscópico, en la zona de la arista viva, mostrada en la Figura 20 d) la presencia de grietas fue generalizada, siendo éstas de grandes dimensiones y profundidad, con un patrón de avance de forma diagonal atravesando las dos caras de la ca-

pa nitridada. En la zona del chaflán, mostrada en la Figura 20 e), se apreciaron grandes diferencias en el espesor de la capa nitridada, a pesar de presentar una distribución uniforme.

Atendiendo a la pérdida de masa de las probetas en los ensayos de erosión y corrosión-erosión, medida mediante variaciones gravimétricas, se observó una ley de comportamiento muy similar en todas ellas, independientemente del tipo de ensayo a las que fueron sometidas. Las mayores variaciones de peso, se produjeron en las primeras etapas de los ensayos, siendo mucho más intensas en el en-

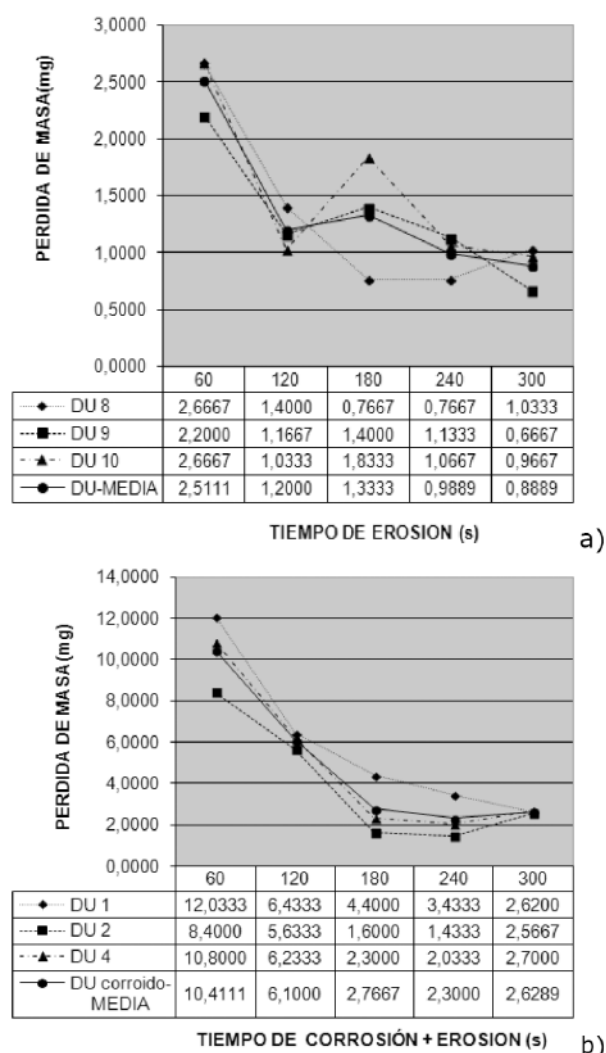


Figura 21. Curvas gravimétricas a) Ensayo de erosión b) Ensayo combinado de corrosión-erosión.

sayo de corrosión-erosión, tal y como se detallan en las Figura 21 a) y Figura 21 b).

4. CONCLUSIONES

a) Las probetas nitruradas por plasma del acero dúplex 2205 de estructura ferrito-austenita presentaron un espesor de capas nitruradas no uniforme, algunas capas con fisuras superficiales-subsuperficiales y discontinua en la zona de borde.

b) La pérdida de peso fue mayor en las probetas sometidas al ensayo de corrosión-erosión en relación a las que se ensayaron únicamente por erosión, tras los tratamientos de endurecimiento superficial por plasma. Estas variaciones fueron del 43% y del 36% respectivamente de la pérdida de masa total en los primeros 60 segundos, manteniéndose e-

sa predominancia del ensayo corrosión-erosión a los 180 segundos, con una pérdida acumulada del 79,64% frente al 71,43% del ensayo de erosión.

c) Tras el ensayo de corrosión en ambiente ácido intrínseco a la actividad petroquímica, el aspecto superficial de las probetas fue notoriamente peor que el observado generalmente en este tipo de aceros sin tratamiento superficial, por lo que la alternativa de tratamiento de nitruración por plasma no sería adecuada para que estos materiales trabajen en atmósferas ricas en H₂S, inherentes a los medidores de flujo de gas. Sus capas enriquecidas en nitrógeno han demostrado ser extremadamente frágiles.

5. REFERENCIAS

- [1] T. Michler, "Influence of Plasma Nitriding on Hydrogen Environment Embrittlement of 1.4301 Austenitic Stainless Steel", Surface&Coating Technology, 202, (2008) pp 1688-1695.
- [2] B.A. Araújo, J.A. Palma, E.O. Vilar, A. S. Silva, "Hydrogen Embrittlement of API 5L X80 Steels", Información Tecnológica, Vol.22, (2011) pp 129-140.
- [3] B. Beidokhti, A. Dolati, A.H. Koukabi, "Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking", Materials Science and Engineering A 507, (2009) pp 167-173.
- [4] T. Borowski, A. Brojannowska, M. Kost, H. Garbacz, T. Wierzcho, "Modifying the Properties of the Inconel 625 Nickel Alloy by Glow Discharge Assisted Nitriding", Vacuum 83, (2009) pp 1489-1493.
- [5] L. Escalada & colls. "Corrosion Properties of Stainless Steel 316L After Energetic Nitrogen Insertion", Surface & Coatings Technology, (2011).
- [6] P.A.Corengia, D.A. Egidi, M.O. Quinteiro, G.O. Ybarra, C.A. Moina, A.Cabo, "Microestructura y Comportamiento Frente a la Corrosión de un Acero Inoxidable Martensítico Nitrurado por Plasma" Matéria, Vol 8 n° 2, (2003) pp 98-108.
- [7] F.A.P.Fernandes&colls. "Ion Nitriding of a Superaustenitic Stainless Steel: Wear and Corrosion Characterization", Surface &Coatings Technology, 204, (2010) pp 387-390.
- [8] M. Olzon-Dionysio, M. Campos, M. Kapp, S. de Souza, S.D. de Souza, "Influences of Plasma Nitriding Edges Effect on Properties of 316L Stainless Steel", Surface &Technology, 204, (2010) pp 3623-3628.
- [9] L. C. Castelletti, A. L. Nieto, G. E. Totten, "Plasma Nitriding of Stainless Steels". Vac Aero Int.
- [10] AMS 2759/8A.
- [11] Z. Ming, Y. Shan, F.R. Xiao, K. Yang, Y.H. LI, "Investigation on the H₂S-Resistant Behaviors of the acicular ferrite and ultrafine ferrite".
- [12] X.L. Xu, L. Wang, Z.W. Yu, Z. K. Hei, "Microstructural Characterization of Plasma Nitrided Austenitic Stainless steel" Surface and Coating Technology 132, (2000) pp 270-274.
- [13] X.L. Xu, "Characterization nitrided austenitic stainless steel" Surface and Coatings Technology 132, (2008) pp 270-274.
- [14] NACE TM0284-2011.
- [15] <http://www.tecnalia.com> (Visitado en Marzo de 2013).

Ponencia presentada en el XIII Congreso Tratermat de Barcelona (Abril 2013). Publicada con la autorización expresa de la Dirección del Congreso y los autores.